I. Zur Kenntnis des p-Diphenylphenols
II. Über p-Chlor-m-aminophenylmercaptan

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

OTTO WALTER

AUS BADEN

BASEL

BUCH- UND KUNSTDRUCKEREI FROESE & CO.

1907.

I. Zur Kenntnis des p-Diphenylphenols
II. Über p-Chlor-m-aminophenylmercaptan

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

OTTO WALTER

AUS BADEN

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL

BUCH- UND KUNSTDRUCKEREI FROESE & CO.

1907.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Rudolf Nietzki* und Dr. *Friedrich Fichter*.

Basel, den 14. November 1906.

Prof. Dr. Von der Mühll
Dekan.

MEINEN LIEBEN ELTERN

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0035

I. Zur Kenntnis des p-Diphenylphenols.

Einleitung.

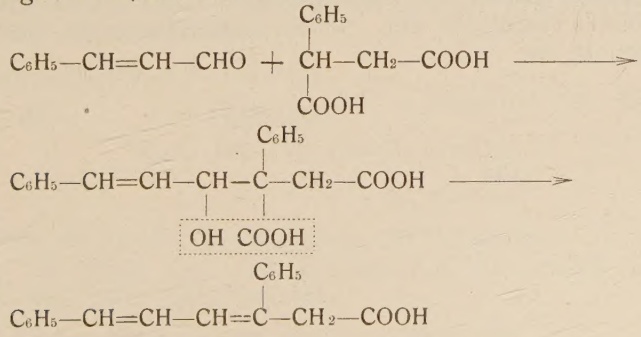
Bei dem Studium der Condensation des Zimmtaldehyds mit Phenylbernsteinsäure erhielten *Fichter* und *Grether* die gewünschte β-ε-Diphenylhexa-β-γ-diënsäure nur zum kleinen Teil, während die Hauptmenge sich sofort, unter Vollziehung eines sehr interessanten Ringschlusses, in das p-Diphenylphenol verwandelte.

Diese Art des Ringschlusses aus phenylierten Hexadiënsäuren auf andere Beispiele auszudehnen, wurde mir zur Aufgabe gemacht, und zwar sollte zuerst die Cinnamenylitaconsäure in dieser Richtung untersucht werden.

Der gewünschte Ringschluss wurde jedoch, nach unten zu erläuternden Gründen nicht erzielt, hingegen fand ich bei diesen Versuchen eine Anzahl nennenswerter Tatsachen, die im Nachfolgenden näher erläutert sein sollen.

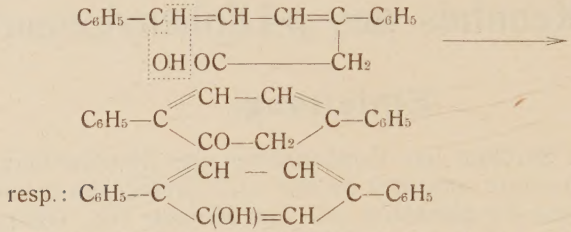
Theoretischer Teil.

Nach *Fichter* und *Grether*[1]) kondensieren sich molekulare Mengen von Zimmtaldehyd und phenylbernsteinsaurem Natrium, bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid auf 130° erhitzt, direkt unter Kohlendioxydabspaltung zu $\beta\varepsilon$-Diphenylhexa-$\beta\gamma$,$\delta\varepsilon$-diënsäure nach folgender Reaktion:

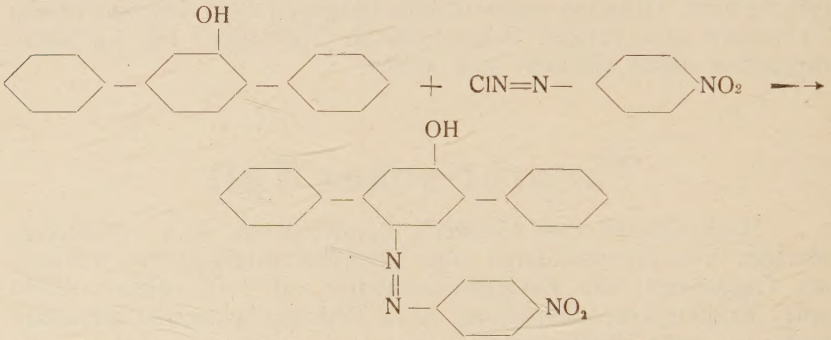


[1]) Dissertation Basel 1903 und Ber. XXXVI. 1407.

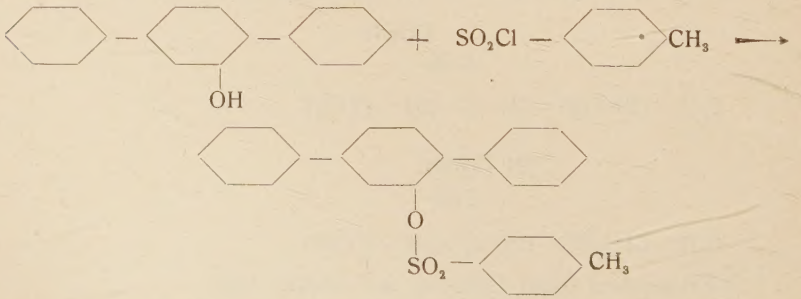
Nur geringe Mengen dieser Säure konnten isoliert werden, weitaus der grösste Teil kondensierte sich sofort unter Ringschluss, durch Einwirkung des Essigsäureanhydrids und der hohen Temperatur zum para-Diphenylphenol,



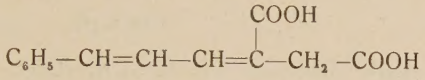
Grether hat dieses Diphenylphenol durch verschiedene Derivate (das Acetylderivat, das Benzoylderivat, das Monobromderivat, das Dinitroderivat) charakterisiert, die beabsichtigte Darstellung eines Azofarbstoffes hat er jedoch aus Materialmangel unterlassen. Ich habe das nun nachgeholt, indem ich p-Diphenylphenol mit diazotiertem p-Nitranilin kuppelte und so den Paranitroazokörper des Diphenylphenols erhielt.



Ausserdem stellte ich durch Behandeln des Diphenylphenols mit p-Toluolsulfochlorid den p-Toluolsulfosäureester des p-Diphenylphenols dar,

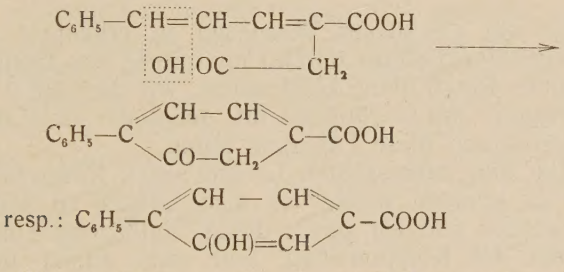


und ging nun zu meiner Hauptaufgabe über, die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die von *Fichter* und *Hirsch*[2]) dargestellte Cinnamenylitaconsäure

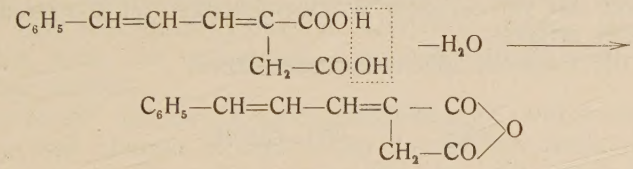


zu studieren.

Die Reaktion müßte sich analog der *Grether*'schen auf folgende Weise vollziehen:

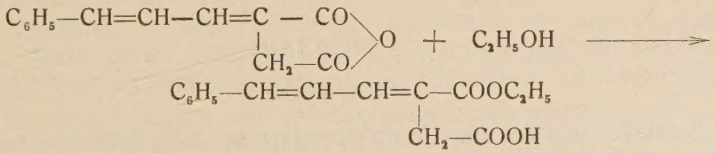


Cinnamenylitaconsäure wurde also mit Essigsäureanhydrid auf 130° erhitzt, der hierdurch erhaltene Körper erwies sich jedoch als das Anhydrid der Säure.



Es ist somit vor allen Dingen nötig, die Anhydridbildung zu verhindern, was ich durch Veresterung der einen Carboxylgruppe zu erreichen hoffte.

Der saure Ester wurde durch Kochen des Anhydrids mit absolutem Alkohol erhalten.

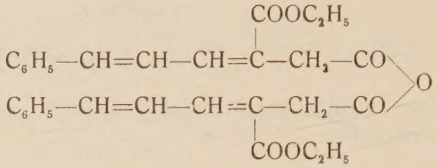


Dass dabei die Aethlygruppe die bezeichnete Stellung einnimmt, ist, wenn man die Erwägungen von *Robert Kahn*[3]) zu Grunde legt, sehr wahrscheinlich.

---

[2]) Dissertation Basel 1900 und Ber. XXXIV 2188.
[3]) Ber. XXXV 3857.

Mit Essigsäureanhydrid auf ca. 130° erhitzt, kommt jedoch der Ringschluss wieder nicht zustande, sondern zwei Molekeln des sauren Esters kondensieren sich zu folgendem Anhydrid:



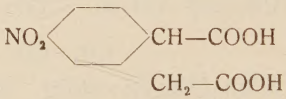
Es war aus diesen Versuchen zu erkennen, dass sich die Cinnamenylitaconsäure durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid nicht unter Ringbildung kondensiert, wie dies die $\beta\varepsilon$-Diphenylhexa β-γ-diënsäure mit Leichtigkeit tut, daß somit nicht alle phenylierten Hexadiënsäuren diese Fähigkeit teilen.

Um den interessanten *Grether*'schen Ringschluss näher studieren zu können, mußte ich also wieder zu seinen Versuchen zurückkehren und ich suchte durch Einführung einer Nitrogruppe in einen der Komponenten, und zwar zuerst in die Phenylbernsteinsäure zum Eso-nitrodiphenylphenol zu gelangen.

Dies führte mich zur Nitrierung der Phenylbernsteinsäure.

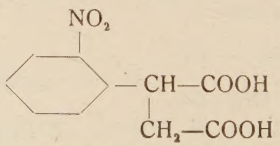
Diese wurde auf die übliche Weise ausgeführt und dabei zwei, durch ihre verschiedene Wasserlöslichkeit leicht zu trennnende Nitrokörper erhalten.

1. die Para-Nitrophenylbernsteinsäure



und in weit kleinerer Ausbeute (ungefähr $^1/_3$)

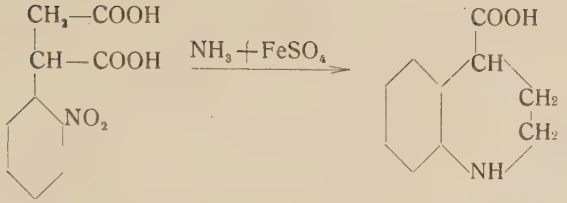
2. die Ortho-Nitrophenylbernsteinsäure.



Letztere wurde zur Charakterisierung mit Ammoniak und Eisenvitriol reduziert, wobei sie unter Ringschluss in die Dihydrocarbostyril-γ-carbonsäure übergeht, anolog der Bildung von Hydrocarbostyril-β-carbonsäure aus o-Nitrobenzylmalonsäureaethylester von *A. Reissert*[4]).

---

4) Ber. XXIX.; 625.



Die p-Nitrophenylbernsteinsäure resp. deren Natriumsalz, wurde nun zu weiteren Kondensationsversuchen benützt:

In molekularen Mengen wurden Zimmtaldehyd und p-nitrophenylbernsteinsaures Natrium mit Essigsäureanhydrid auf 130° erhitzt. Dabei resultierte eine dunkelbraune, schmierige Masse, die durch Auflösen in Alkali und Fällen mit Säure zwar etwas heller, aber nicht krystallinisch erhalten wurde. In heißem Alkohol löst sich der Körper auf und fällt beim Erkalten als hellgelbes amorphes Pulver aus. Trotz zahlreicher Versuche war eine Krystallisation nicht zu erzielen, die Substanz also nicht analysenrein zu erhalten.

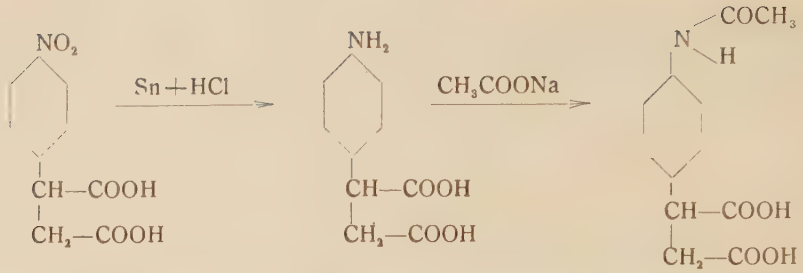
Auch ein durch Neutralisation mit Calciumcarbonat erhaltenes Calciumsalz war amorph und, obgleich bei einer mit diesem ausgeführten Calciumbestimmung Zahlen erhalten wurden, die auf die Bildung des Nitrodiphenylphenols schließen ließen, so konnte dies doch nicht als genügende Charakterisierung des Körpers angesehen werden.

Bei einem weiteren Kondensationsversuch, wobei die Nitrogruppe in den anderen Komponenten der *Grether*'schen Reaktion eingeführt wurde, Phenylbernsteinsäure also mit, nach den Angaben von *Göhring*[5]) frisch bereitetem p-Nitrozimmtaldehyd, unter den früheren Bedingungen erhitzt wurde, wurde ein Körper erhalten, der dem vorigen in Aussehen und Verhalten vollkommen glich. Er war ebenfalls nicht rein darzustellen.

Sollte es die NO_2-Gruppe sein, die bei diesen Versuchen das Verschmieren der Substanzen veranlaßt, so lag es auf der Hand, diese durch Reduktion in die Amidogruppe zu verwandeln und mit diesem Amidokörper die Kondensation zu versuchen.

Es wurde daher die p-Nitrophenylbernsteinsäure mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert und die als braunes Oel erhaltene p-Aminophenylbernsteinsäure zur besseren Handhabung sofort durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat in ihr Acetylderivat übergeführt.

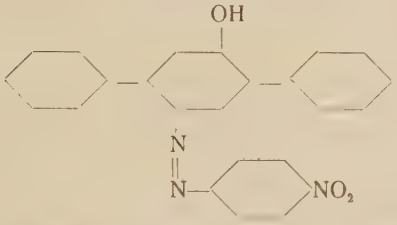
[5]) Ber. XVIII. 372.



Das Natriumsalz dieser p-Acetamidophenylbernsteinsäure wurde analog den früheren Versuchen mit Zimmtaldehyd und Essigsäureanhydrid erhitzt, dabei jedoch wiederum schmierige Substanzen erhalten, aus denen trotz unzähliger Versuche kein reines, krystallinisches Produkt zu isolieren war.

Experimenteller Teil.

Paranitroazodiphenylphenol.



1,4 gr. Paranitranilin wurden mit 2,5 gr. konz. Salzsäure und 0,70 gr. Natriumnitrit versetzt, und dem so erhaltenen p-Nitrodiazobenzolchlorid eine alkoholisch-alkalische Lösung von 2,5 gr. Diphenylphenol zugesetzt. Nach längerem Stehenlassen wird angesäuert und dadurch der Azofarbstoff in Form eines dunkelroten, pulvrigen Niederschlages erhalten.

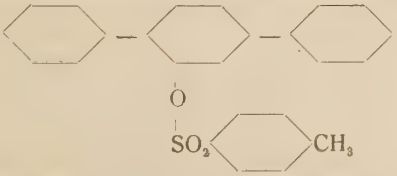
Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, bildet der Farbstoff rotbraune Nädelchen, die sich bei 143—145° zersetzen.

Analysen:

I. 0,1645 gr. Substanz gaben 0,4406 gr. CO_2 und 0,0669 gr. H_2O.
II. 0,1693 gr. Substanz gaben bei 723 mm und 15½° C: 16.1 cm^3 N.

Berechnet für $C_{24}H_{17}O_3N_3$	Gefunden
C = 72,91 %	73,04 %
H = 4,30 %	4,54 %
N = 10.63 %	11,00 %

p-Toluolsulfosäureester des Diphenylphenol's.



Eine Lösung von 2,46 gr. Diphenylphenol in alkoholischer Kalilauge wurde nach dem Zusatz von 1,9 gr. p-Toluolsulfochlorid auf dem Drahtnetz während ½ Stunde im Sieden erhalten. Beim Erkalten scheidet sich der Sulfosäureester als weißer Körper aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man schöne weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 102°.

Analyse:

Aus 0,1900 gr. Substanz wurden 0,1123 gr. $BaSO_4$ erhalten.

Berechnet für $C_{25}H_{20}O_3S$	Gefunden
S = 8,00 %	8,11 %

Cinnamenylitaconsäure.

COOH

$C_6H_5—CH=CH—CH=C—CH_2=COOH$

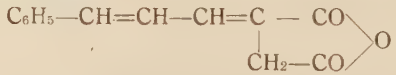
1 Phenyl-hexa-1,3-diën-6-säure-4 methylsäure

Diese Säure wurde nach der von *Fichter* und *Hirsch*[2]) gegebenen Vorschrift auf folgende Weise dargestellt:

Zu 2 Mol. frisch bereitetem, alkoholfreiem Natriumaethylat (unter absolutem Aether) wurde bei guter Eiskühlung und unter Schütteln ein Gemisch von 1 Mol. Zimmtaldehyd und 1 Mol. Bernsteinsäureester zugetropft. Ueber Nacht an einem kühlen Orte stehen gelassen, bildet sich eine gallertartige Masse. Dieselbe wird nach dem alkalischen Ausäthern (zur Entfernung der Nebenprodukte) durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure verestert, der Ester durch Ausschütteln mit Wasser von Schwefelsäure befreit, in Aether aufgenommen, mit Natriumcarbonat neutralisiert und über Natriumsulfat getrocknet. Der Destillation im Vacuum unterworfen, geht der reine Ester als gelbes Oel bei 200—210° über. Das Destillat wird mit Natriumhydroxyd verseift und die Säure ausgeäthert. Nach dem Verjagen des Aethers wird die Cinnamenylitaconsäure durch Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt. Sie schmilzt bei 215—218° unter Zersetzung.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cinnamenylitaconsäure.

(Cinnamenylitaconsäureanhydrid).



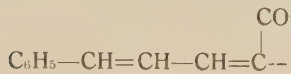
In einem kleinen Rundkolben wurden 10 gr Cinnamenylitaconsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im Oelbade auf 130° erwärmt. Der Kolbeninhalt färbte sich nach und nach immer dunkler; nach 15stündigem Erhitzen war keine Veränderung mehr zu bemerken und die Reaktion wurde unterbrochen. Beim Erkalten schieden sich große, braune Krystalle aus. Nach dem Absaugen wurden dieselben aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert und so in fast weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 180° erhalten.

Analyse:

0,1499 gr. Substanz gaben 0,3996 gr. CO_2 und 0,0662 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3$	Gefunden
C = 72,89 %	72,71 %
H = 4,67 %	4,95 %

Cinnamenylitaconsäuremonoaethylester.



5 gr. Cinnamenylitaconsäureanhydrid wurden ca. eine Stunde mit absolutem Alkohol im Wasserbade gekocht.

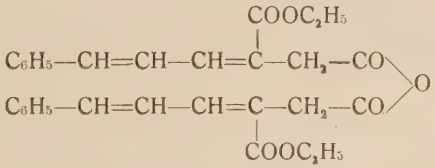
Nach dem Erkalten schied sich der gebildete saure Ester als weißer Körper aus. Das Krystallisationsmittel war somit gegeben; einigemale aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wurde der reine Ester in weißen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkte 183° erhalten.

Analysenergebnis:

Aus 0,1511 gr. Substanz wurden 0,3834 gr. CO_2 und 0.0824 gr. H_2O erhalten.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_4$	Gefunden
C = 69,23 %	69,20 %
H = 6,01 %	6,10 %

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cinnamenylitaconsäuremonoaethylester.



Der saure Ester der Cinnamenylitaconsäure wurde genau wie früher ihr Anhydrid, zum Zwecke der Kondensation, mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im Oelbade mehrere Stunden auf 130° erhitzt.

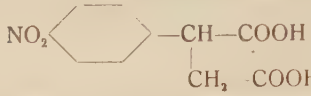
Beim Erkalten scheidet sich das Anhydrid aus zwei Molekeln Ester in weißen Krystallen ab, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, bei 133° schmelzen.

Analyse:

Es gaben 0,1525 gr. Substanz 0,4008 gr. CO_2 und 0,0836 gr. H_2O

Berechnet für $C_{30}H_{30}O_7$	Gefunden
C = 71,71 %	71,68 %
H = 5'97 %	6,08 %

p-Nitrophenylbernsteinsäure.



In 25 cm^3 Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52, die sich in einem Becherglase befinden, werden bei einer Temperatur von 0°, unter fortwährendem Rühren 5 gr. Phenylbernsteinsäure nach und nach in kleinen Portionen eingetragen. Die Säure löst sich hierbei auf; beim Zusatz der letzten Portionen beginnt sich das Nitrierungsprodukt auszuscheiden.

Ist alle Säure zugegeben, so wird der Inhalt des Becherglases auf Eis gegossen, wobei ein weißer, krystallinischer Niederschlag ausfällt. Sofort abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt, erhält man die p-Nitrophenylbernsteinsäure in bei 218—220° unter Zersetzung schmelzenden, weißen Krystallen.

Titration:

Um 0,1566 gr. Substanz zu neutralisieren, wurden 13,15 cm^3 1/10 N KOH verbraucht.

Berechnet für $C_{10}H_9O_6N$	Gebraucht
13,00 cm^3 1/10 NKOH	13,15 cm^3

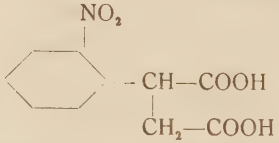
Analysen:

I. 0,1711 gr. Substanz gaben 0.3157 gr. CO_2 und 0,0623 gr. H_2O.
II. 0,1568 gr. Substanz gaben 8,5 cm^3 N, bei 24° C und 730 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9O_6N$	Gefunden
C = 50,20 %	50,32 %
H = 3,77 %	4,07 %
N = 5,86 %	5,98 %

Aus dem salpetersauren Filtrate der p-Nitrophenylbernsteinsäure fällt nach längerem Stehen die

o-Nitrophenylbernsteinsäure.



in grossen, büschelförmig angeordneten, weißen Nadeln aus, deren Menge durch Einengen der Flüssigkeit noch vermehrt werden kann. Aus wenig Wasser umkrystallisiert, schmilzt die o-Nitrophenylbernsteinsäure bei 188°.

Die sehr verschiedene Löslichkeit der beiden Nitrokörper in Wasser erlaubt eine vollständige Trennung derselben.

Aus 5 gr. Phenylbernsteinsäure wurden ca. 4 gr. des para- und ca. 1,5 gr. des Orthonitroderivates erhalten.

Titration:

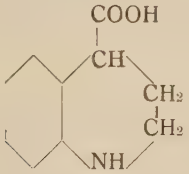
0,1730 gr. der für $C_{10}H_9O_6N$ berechneten Substanz verbrauchten zum Neutralisieren 14,50 cm^3 $^1/_{10}$ N. KOH und sollten verbrauchen 14,48 cm^3 $^1/_{10}$ N. KOH.

Analysen:

I. 0,1714 gr. Substanz gaben 0,3166 gr. CO_2 und 0,0632 gr. H_2O.
II. 0,1658 gr. Substanz gaben bei 21° C und 737 mm = 8,4 cm^3 N.

Berechnet für $C_{10}H_9O_6N$	Gefunden
C = 50,20 %	50,38 %
H = 3,76 %	4,10 %
N = 5,86 %	5,70 %

Dihydrocarbostyril-γ-carbonsäure.



1 Teil o-Nitrophenylbernsteinsäure wird in Ammoniak gelöst und mit einer wässerigen Lösung von 7 Teilen krystallisiertem Ferrosulfat versetzt. Von dem ausgefallenen Ferrihydroxyd wird abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert.

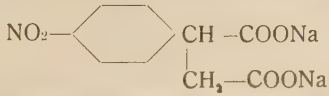
Nach einiger Zeit fällt die Hydrocarbostyril-γ-carbonsäure in schönen, weißen Nadeln aus, die aus Wasser umkrystallisiert bei 223° schmelzen.

Analysen:

I. 0,1659 gr. Substanz ergaben bei 20° C und 719 mm 11,3 cm^3 N.
II. 0,1617 gr. Substanz gaben 0,3718 gr. CO_2 und 0,0721 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_9O_3N$	Gefunden
C = 62,82 %	62,71 %
H = 4,71 %	4,98 %
N = 7,33 %	7,50 %

p-Nitrophenylbernsteinsaures Natrium.



Dieses Salz wurde durch Versetzen der wässerigen Lösung von p-Nitrophenylbernsteinsäure mit der berechneten Menge Natriumcarbonat dargestellt. Beim Eindampfen der Lösung schied sich das Salz krystallinisch aus.

Analyse:

0,1732 gr. Substanz gaben 0,0882 gr. Na_2SO_4.

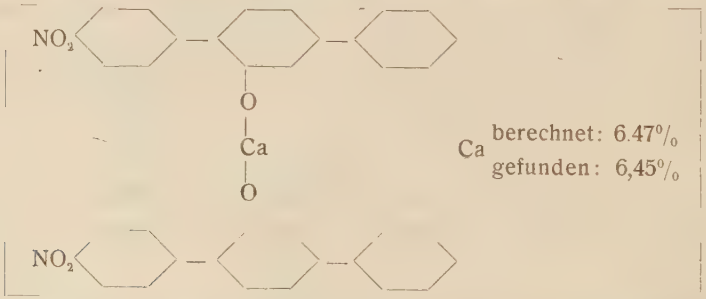
Berechnet für $C_{10}H_7O_6Na_2N$	Gefunden
Na = 16,55 %	16,51 %

Condensationsversuch des p-Nitrophenylbernsteinsauren Natrium mit Zimmtaldehyd bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

5,7 gr. p-nitrophenylbernsteinsaures Natrium wurden mit 2,6 gr. Zimmtaldehyd und 2 gr. Essigsäureanhydrid in einem Rundkölbchen von 50 cm^3 vermischt und der Kolben mit einem Steigrohr versehen, das durch ein Chlorcalciumrohr gegen die Luftfeuchtigkeit geschützt ist. In einem Oelbade nach und nach auf 130° erhitzt, wird der Inhalt flüssig und nimmt eine dunkelbraune Farbe an. Durch das Steigrohr entweicht Kohlensäure, die in einer vorgelegten Waschflasche mit Barytwasser nachgewiesen wird. Nach 15-stündigem Erhitzen ist die CO_2-Entwicklung beendet.

Beim Erkalten bildet der Kolbeninhalt eine braune, feste Masse. Durch Schütteln mit Wasser wird das überschüssige Essigsäureanhydrid und etwa nicht in Reaktion getretenes Natriumsalz gelöst; der überschüssige Zimmtaldehyd wird mit Wasserdampf überdestilliert und der Rückstand verschiedenen Reinigungsversuchen unterworfen. In heißem Alkohol löst sich der größte Teil des Körpers, und es fällt beim Erkalten ein gelbes, amorphes Pulver aus, das, da alle Versuche es zur Krystallisation zu bringen erfolglos waren, nicht analysenrein erhalten werden konnte.

Eine Calciumbestimmung in dem durch Neutralisieren mit Calciumcarbonat hergestellten Calciumsalz ergab zwar auf das Calciumsalz des Eso-nitro-diphenylphenols stimmende Zahlen,



es ist diese Charakterisierung des Körpers jedoch nicht genügend.

Condensationsversuch des phenylbernsteinsauren Natriums mit p-Nitrozimmtaldehyd bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

Paranitrozimmtaldehyd wurde nach den Angaben von *Göhring*[3]) auf folgende Weise dargestellt:

Nitrobenzaldehyd wurde in Acetaldehyd gelöst und vorsichtig eine 2% NaOH Lösung zugetropft, bis die alkalische Reaktion bestehen bleibt. Der überschüssige Acetaldehyd wird durch einen kräftigen Luftstrom weggeblasen, worauf die Masse erstarrt.

Dieses Produkt wird 2 Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht. Nach dem Verjagen des Anhydrids erstarrt die Flüssigkeit. Die feste Substanz wird nun in heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle gelöst; beim Erkalten scheiden sich lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 135° aus.

17,7 gr. dieses frisch bereiteten p-Nitrozimmtaldehyds wurden nun mit 23,8 gr. phenylbernsteinsaurem Natrium und 10,2 gr. Essigsäureanhydrid 15 Stunden lang auf 130° erhitzt. Das beim Abkühlen erhaltene, schmierige Produkt war auf keine Weise zu reinigen.

p-Acetamidophenylbernsteinsäure.

2,39 gr. p-Nitrophenylbernsteinsäure wurden mit 5,7 gr. Zinnchlorür und 50 gr. Salzsäure reduziert. Nach vollständiger Lösung wurde diese mit Wasser stark verdünnt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Siedehitze vom Zinn befreit. Vom Zinnsulfid abfiltriert, wird das Filtrat zur Trockene verdampft, wieder mit Wasser verdünnt, H_2S eingeleitet etc.

Zuletzt resultiert ein leichtzersetzliches braunes Oel, das nicht näher untersucht wurde, sondern durch Behandeln mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid sofort in sein Acetylderivat übergeführt wurde. Dieses wurde nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid in weißen Krystallen vom Schmelzpunkt 218° erhalten.

Titration:

0,1534 gr. Substanz verbrauchten zur Neutralisation 12,3 cm³ 1/10 N. KOH
Berechnet für $C_{12}H_{13}O_5N$ = 12,2 cm³ 1/10 N. KOH
Gefunden = 12,3 cm³ „ „

Analysen:

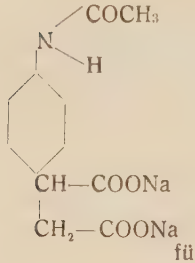
I. 0,1659 gr. Substanz gaben 0,3491 gr. CO_2 und 0,0805 gr. H_2O.
II. 0,1625 gr. Substanz gaben bei 726 mm und 20° C 8,4 cm³ N.

Berechnet für $C_{12}H_{13}O_5N$	Gefunden
C = 57,37 %	57,39 %
H = 5,19 %	5,43 %
N = 5,58 %	5,75 %

Diese p-Acetamidophenylbernsteinsäure wurde nun durch Neutralisation mit Natriumcarbonat in ihr Natriumsalz übergeführt und dies mit Zimmtaldehyd und Essigsäureanhydrid, genau nach den früher beschriebenen Versuchen kondensiert.

Aus dem Kondensationsprodukt war kein krystallisierter Körper zu isolieren.

Na Bestimmung in obigem Na-Salz:



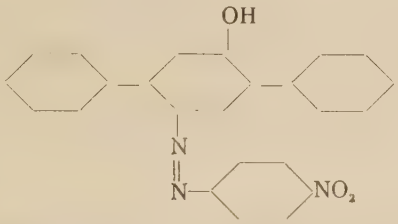
0,1522 gr. Substanz gaben 0,0771 gr. Na_2SO_4

für $C_{12}H_{11}O_5NNa_2$

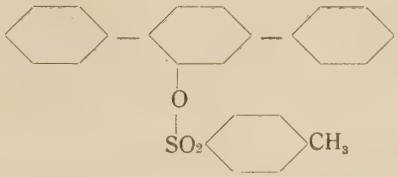
Berechnet	Gefunden
Na = 15,59 %	16,42 %

I. Zusammenstellung der Resultate.

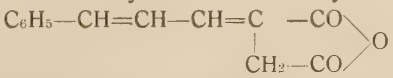
1. Durch Kuppeln von Diphenylphenol mit p-Nitrodiazobenzol erhält man Paranitroazodiphenylphenol.



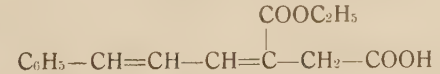
2. Wird Diphenylphenol mit p-Toluolsulfochlorid behandelt, so entsteht der betr. Ester.



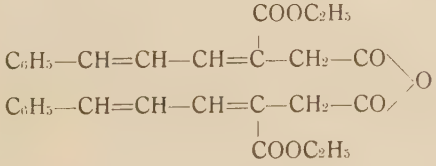
3. Beim Erhitzen von Cinnamenylitaconsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht Cinnamenylitaconsäureanhydrid.



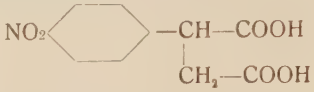
4. Dieses Anhydrid mit absolutem Alkohol gekocht, ergibt den sauren Ester der Cinnamenylitaconsäure,



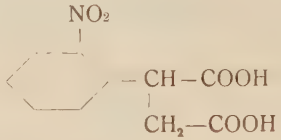
5. welcher sich durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zu folgendem Anhydrid kondensiert:



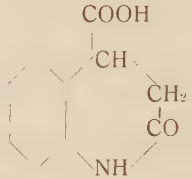
6. Durch Nitrierung von Phenylbernsteinsäure entsteht:
a) p-Nitrophenylbernsteinsäure



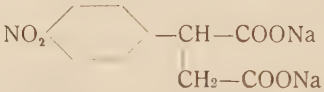
b) o-Nitrophenylbernsteinsäure



7. Aus der o-Nitrophenylbernsteinsäure entsteht durch Reduktion mit Ammoniak und Eisensulfat die Dihydrocarbostyril-γ-carbonsäure.



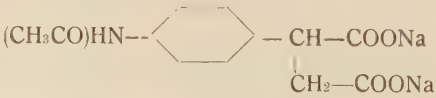
8. Das Natriumsalz der p-Nitrophenylbernsteinsäure erhält man durch Neutralisieren derselben mit Natriumcarbonat.



9. Durch Reduktion der p-Nitrophenylbernsteinsäure und sofortiger Acetylierung entsteht die p-Monoacetamidophenylbernsteinsäure

woraus durch Neutralisation mit Soda

10. deren Natriumsalz entsteht.



II. Ueber p-Chlor-m-aminophenylmercaptan.

Einleitung.

Durch die in neuerer Zeit allgemein anerkannte Annahme, daß die Schwefelfarbstoffe eine oder mehrere Disulfidgruppen enthalten, die durch Reduktion gesprengt werden, wodurch aus jeder -S-S-Gruppe zwei Mercaptangruppen entstehen, welch letztere die Alkalilöslichkeit des gebildeten Leukokörpers veranlassen, ist das Studium der Mercaptane resp. Disulfide zu einem sehr wichtigen Kapitel geworden.

Einige einfache Disulfide darzustellen und dieselben durch Verbindung mit chromophoren Gruppen auf ihre Färbeeigenschaft in schwefelalkalischem Bade zu untersuchen, habe ich in dieser Arbeit versucht.

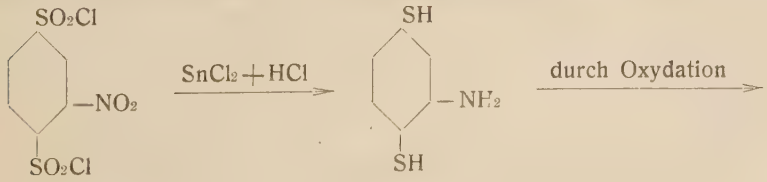
Theoretischer Teil.

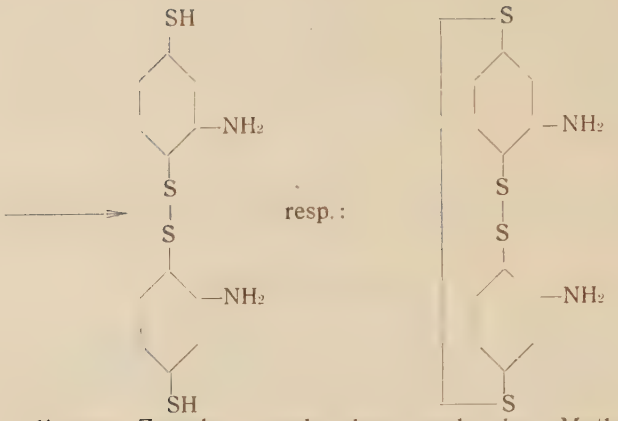
Es gibt hauptsächlich zwei allgemeine Darstellungsmethoden für die aromatischen Mercaptane, die eine besteht in der Reduktion der Sulfochloride mit nascierendem Wasserstoff, die andere in der Verseifung der, durch Einwirkung von xanthogensaurem Natrium oder Kalium auf die Diazochloride erhältlichen, Xanthogensäureester, durch Alkalien.

Die erste Methode benützte ich nun zum Versuche der Darstellung des

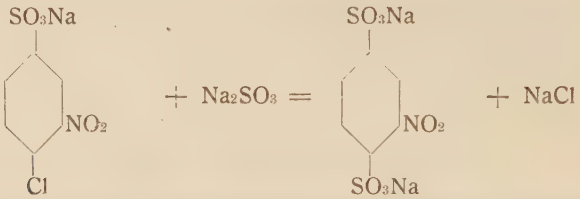
m-Amidodithiohydrochinons, resp. des p-Thiophenol-o-aminodiphenyldisulfids

wobei sich die Reaktion folgendermaßen gestalten sollte:



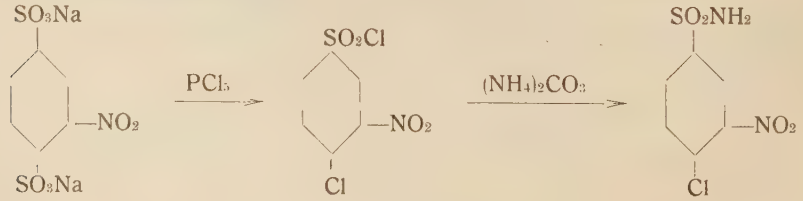


Zu diesem Zwecke wurde das, nach der Methode von *P. Fischer*[1]) dargestellte p-Chlor-m-nitro-benzolsulfosaure Natrium nach der Beschreibung des D. R. P. 77192[2]) durch Behandeln mit Natriumsulfit in das m-amido-p-benzoldisulfosaure Natrium übergeführt,



und dieses nun mit Phosphorpentachlorid in das entsprechende Disulfochlorid zu verwandeln gesucht.

Es wurde ein braunes, in der Kälte erstarrendes Oel erhalten, das, da es sich leicht zersetzte, durch Behandeln mit Ammoniumcarbonat in das entsprechende Amid übergeführt und so identifiziert wurde. Die Analysen ergaben jedoch, daß nicht zwei, sondern nur eine Amidogruppe vorhanden war, was nur daher rühren konnte, daß bei der Chlorierung eine SO_3Na-Gruppe ganz abgespalten und durch Chlor ersetzt worden war. Eine Chlorbestimmung bestätigte diese Annahme.



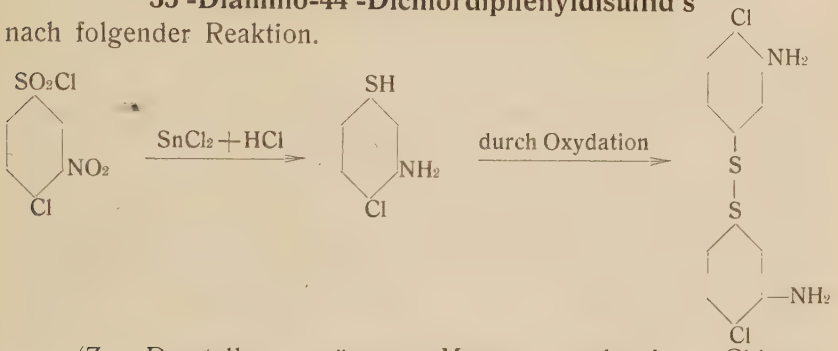
[1]) Ber. XXIV. 3186. [2]) Friedländer IV. 37.

Auch die unter andern Bedingungen versuchten Chlorierungen des disulfosauren Natriums führten zu demselben Produkte.

Nach dem Misslingen dieses Versuches nahm ich einstweilen Abstand von der Darstellung des genannten Mercaptans und benützte das auf obige Weise erhaltene p-Chlor-m-nitrobenzolsulfochlorid zur Darstellung des

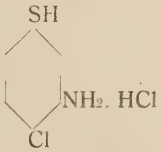
33'-Diamino-44'-Dichlordiphenyldisulfid's

nach folgender Reaktion.



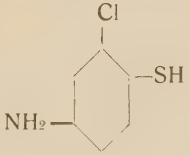
(Zur Darstellung grösserer Mengen wurde das p-Chlor-m-nitrobenzolsulfochlorid nach *P. Fischer*[3]) aus o-Chlornitrobenzolsulfosaurem Natrium bereitet).

Das Sulfochlorid wurde nun mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert; dabei entstand das Chlorhydrat des Mercaptans,



das in Ammoniak gelöst und sofort durch einen Luftstrom oder besser mit Wasserstoffsuperoxyd zum Disulfid oxydiert wurde. Der Verlauf dieser Reaktionen ist äußerst glatt, viel eleganter als bei der Reduktion des nicht chlorierten m-Nitrobenzolsulfochlorids.

Nach einer Abhandlung von *R. Allert*[4]) stellte derselbe durch Sulfurierung von Chlorbenzol die o-Chlorbenzolsulfosäure dar, verwandelte diese mit Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid, nitrierte dasselbe und gelangte schließlich durch Reduktion zu einem Aminomercaptan, dem er folgende Constitution zuschrieb:



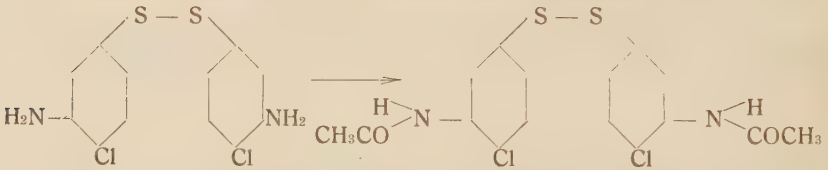
[3]) Ber. XXIV. 3190. [4]) Ber. XIV. 1435.

P. Fischer[5]) wies dagegen nach, daß, da beim Sulfurieren von Chlorbenzol nur p-Chlorbenzolsulfosäure entstehen kann, die Constitutionsformeln der *Allert*'schen Körper falsch seien, daß er also von der p-Chlorbenzolsulfosäure ausgegangen und durch PCl_5, Nitrierung, Reduktion zu dem p-Chlor-m-nitrothiophenol

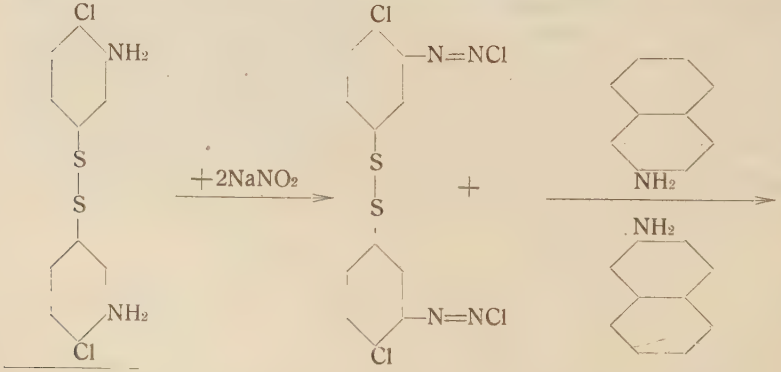
gelangt war.

Daß *Allert* dieses Mercaptan erhalten hat, ist sehr unwahrscheinlich, eine Reaktion auf Mercaptan hat er nach seinen Angaben nicht ausgeführt. Auch dürfte der Schmelzpunkt des Mercaptans, da das reine Disulfid bei 148° schmilzt, bedeutend tiefer liegen als (wie von *Allert* angegeben) 130°. Da das Mercaptan sich außerordentlich leicht zum Disulfid oxydiert (beim Entzinnen des Zinndoppelsalzes des Mercaptans, erhält man das Mercaptan stets mit Disulfid gemischt), so ist der *Allert*'sche Körper vielleicht auch ein Gemisch von Mercaptan und Disulfid.

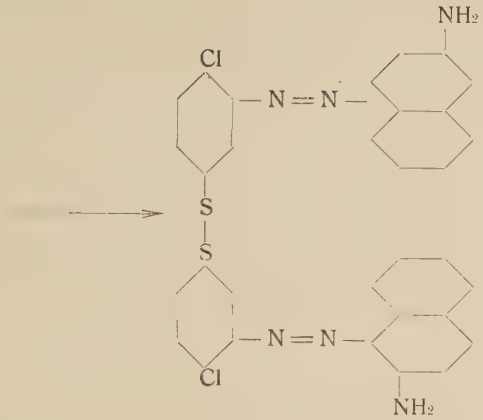
Das Acetylderivat des Disulfids wird durch Kochen desselben mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten:



Das Diamino-dichlordiphenyldisulfid wurde im Weitern diazotiert und die frisch bereitete Lösung des Diazochlorids mit β-Naphtylamin gekuppelt. Es fällt hierbei ein roter Farbstoff aus.



[5]) Ber. XXIV. 3191 ff.

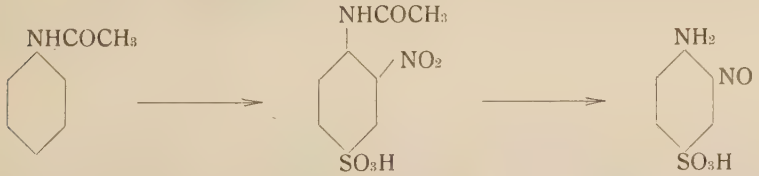


Dieser Schwefelazofarbstoff färbt Baumwolle in schwefelalkalischem Bade direkt mit hellroter Farbe an.

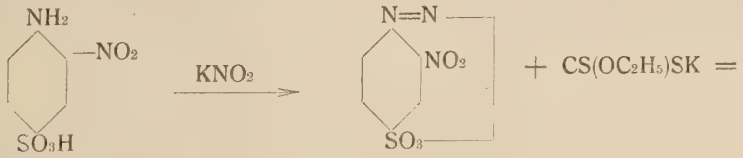
Von der Diazoverbindung ausgehend wurde noch versucht den Diazorest durch Hydroxyl oder Chlor zu ersetzen; dies führte jedoch nur teilweise zu dem gewünschten Resultate.

Für die ursprüngliche Absicht, das m-Amido-dithiohydrochinon resp. dessen entsprechendes Disulfid darzustellen, blieb mir nun noch die zweite von *Leukart*[6]) beschriebene Methode, nämlich die Verseifung des, durch Einwirkung von xanthogensaurem Kalium auf Diazobenzol-2-nitro-4-sulfosäure entstehenden Xanthogensäureesters.

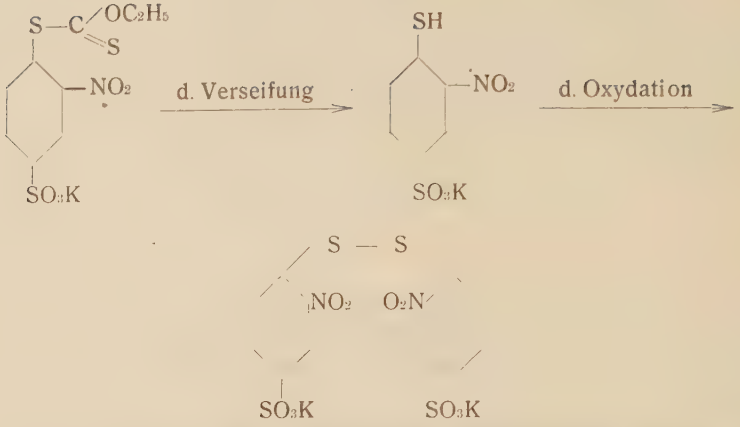
Die Anilin-2-nitro-4-sulfosäure wurde auf die von *Nietzki* und *Benkiser*[7]) angegebene Weise aus Acetanilid durch Nitrierung und Sulfurierung erhalten.



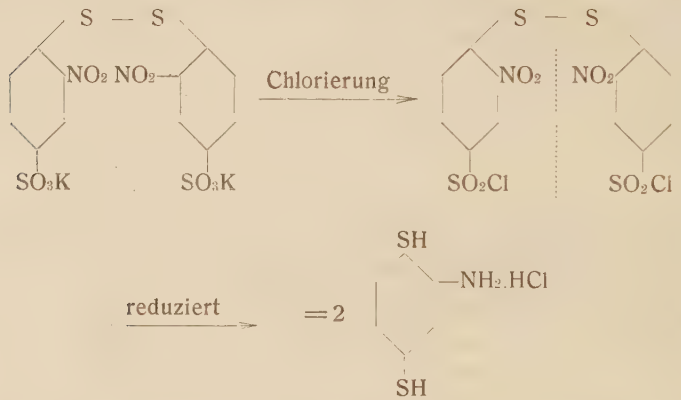
Von diesem Körper ausgehend müßte die Reaktion folgenden Verlauf nehmen:



[6]) Journ. f. pr. Ch. (2) 41. 190.
[7]) Ber. XVIII 294 und XXI 3220.



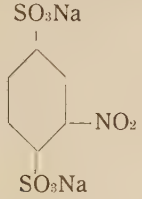
Durch Chlorierung und Reduktion wäre letzterer Körper leicht in das gewünschte Dimercaptan resp. Disulfid überzuführen.



Durch die Diazotierung der Anilin-2-nitro-4-sulfosäure und Behandeln mit xanthogensaurem Kalium wurde obiger Xanthogensäureester erhalten, alle Versuche, denselben zu verseifen (oder direkt zu chlorieren) führten jedoch zu schmierigen, nicht zu reinigenden Substanzen.

Experimenteller Teil.

m-Nitro-p-benzoldisulfosaures Natrium



wurde dargestellt aus p-Chlor-m-nitrobenzolsulfosäure nach der Vorschrift des D. R. P. 77192[2]). 10 gr. des Natriumsalzes der p-Chlor-m-nitrobenzolsulfosäure wurden in ca. 150 cm^3 Wasser gelöst, mit 12 gr. krystallisiertem Natriumsulfit versetzt und 2—3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz der Disulfosäure fast vollständig aus, ein kleiner noch in Lösung gebliebener Teil wird durch Kochsalzzusatz zur Fällung gebracht. Nach dem Absaugen wird der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und das nitrobenzoldisulfosaure Natrium so in büschelförmig gruppierten, fast farblosen Nädelchen erhalten.

Eine Natrium-Bestimmung ergab, bei Anwendung von 0,1695 gr. Substanz 0,0729 gr. Na_2SO_4 also 13,95 % Na, gegenüber 14,07 % der Theorie.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf m-Nitro-p-benzoldisulfosaures Natrium.

6,54 gr. des Na-Salzes und 8,6 gr. Phosphorpentachlorid wurden in einem Einschmelzrohr mit einigen Tropfen Phosphoroxychlorid zu einem Brei vermischt und nach dem Zuschmelzen des Rohres ca. 6 Stunden auf 120° erhitzt.

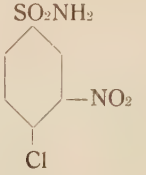
Nach dem Erkalten wurde, bei guter Eiskühlung, mit Eiswasser versetzt, worauf sich am Boden des Rohres ein schweres, braunes Oel abschied. Dasselbe wurde in Aether aufgenommen und letzterer im Vacuumexicator verdunstet. Auf diese Weise wurde eine dunkelbraune, zähe Masse erhalten, die in Eis gestellt zu einem festen Kuchen erstarrte.

Der Körper schien leicht zersetzlich zu sein, zur Identifizierung stellte ich daher das entsprechende Sulfosäureamid auf folgende Weise dar: 3,20 gr. des rohen Produktes wurden in einer Porzellanschale mit 3 gr. fein gepulvertem Ammoniumcarbonat zerrieben und unter Rühren einige Zeit gelinde erwärmt. Mit heißem Wasser aufgenommen, tritt vollständige Lösung ein. Diese wird heiß filtriert und erkalten lassen. Dabei scheidet sich das Amid in weißen Nadeln aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser blieb der Schmelzpunkt auf 173° constant, die Substanz war also analysenrein.

Analysen:

I. 0,1588 gr. Substanz gaben 17 cm^3 N, bei 716 mm und 19° C.
II. 0,1616 gr. Substanz ergaben 0,1598 gr. $BaSO_4$, also 11,79 % N und 13,58 % S.

Diese Zahlen stimmen genau auf die Formel:



$= C_6H_5N_2O_4ClS.$

die in der Theorie

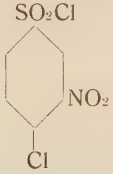
11,83 % N und 13,53 % S

verlangt.

(Das Amid ist bekannt und beschrieben von *P. Fischer*[3]).

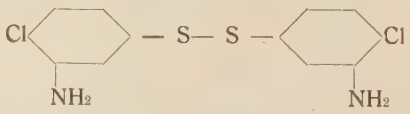
Das Chlorierungsprodukt ist somit die

o-Chlornitrobenzolsulfosäure



Die Anwesenheit von Chlor war durch die Beilstein'sche Probe leicht zu erkennen.

33'-Diamino-44'-Dichlordiphenyldisulfid.



10 gr. o-Chlornitrobenzolsulfochlorid, dargestellt nach den Angaben von *P. Fischer*[1]) aus o - chlornitrobenzolsulfosaurem

Natrium, werden mit einer Lösung von 53 gr. Zinnchlorür in 150 cm^3 Salzsäure versetzt und 20 gr. metallisches Zinn zugegeben. Wenn man für lebhafte Reaktion sorgt, so ist die Reduktion nach kurzer Zeit beendet, und das gebildete Zinndoppelsalz fällt schon in der Hitze aus. Abgekühlt erstarrt der ganze Kolbeninhalt zu einer weißen Masse. Das Reduktionsprodukt wird nun abgesaugt, in viel Wasser gelöst und durch Einleiten von H^2S Gas von einem Teil des Zinns befreit. Nach dem Abfiltrieren vom ausgefallenen Zinnsulfid, wird die Lösung im Vacuum unter Durchleiten eines schwachen Leuchtgasstromes zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird wieder mit viel Wasser aufgenommen, wieder H_2S eingeleitet, bis nach 3—4maligem Wiederholen der Operation nach dem Abdampfen das Chlorhydrat des Mercaptans, gewöhnlich mit etwas schon gebildeten Disulfid's, als weißes Pulver zurückbleibt. Dieses wird nun in Ammoniak gelöst, worauf sich sofort das Disulfid auszuscheiden beginnt. Durch Durchleiten eines Luftstromes kann das Ausfallen des Disulfids vervollständigt werden, jedoch verlangt die Operation sehr viel Zeit.

Weit schneller kam ich zum Disulfid auf folgende erst später angewendete Weise:

Das Reduktionsprodukt wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in seine konzentrierte, salzsaure Lösung schon nach zweimaligem Wiederholen vollständig vom Zinn befreit und es resultierte das Chlorhydrat des Mercaptans in prächtigen, weißen Krystallen.

Diese wurden in Ammoniak aufgelöst und durch Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd momentan das Disulfid quantitativ ausgefällt.

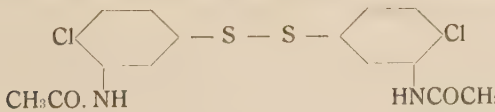
Aus Alkohol umkrystallisiert wurde das 33'-Diamino-44'-dichlordiphenyldisulfid in schönen, weißen, silberglänzenden Schuppen vom Schmelzpunkt 148° erhalten.

Analysen:

I. Aus 0,1720 gr. Substanz wurden 0,2550 gr. $BaSO_4$ erhalten,
II. Aus 0,1662 gr. Substanz wurden 0,1497 gr. AgCl erhalten.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2S_2Cl_2$	Gefunden
S = 20,18 %	20,31 %
Cl = 22,39 %	22,27 %

33'-Diacetamido-44'-dichlordiphenyldisulfid.



3,17 gr. des obigen Disulfids wurden mit 1,65 gr. wasserfreiem Natriumacetat innig vermengt, in einem Kölbchen mit

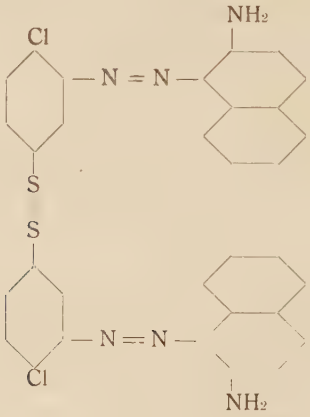
etwas frisch destilliertem Essigsäureanhydrid versetzt und aufgekocht. Nach einigen Minuten ist die Reaktion beendet und die Masse ballt sich zusammen. Abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man das 33'-Diacetamido-44'-dichlordiphenyldisulfid in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 224°.

Analysen:

I. Aus 0,1500 gr. Substanz wurden 0,1763 gr. Ba SO_4 erhalten,
II. Aus 0,1685 gr. Substanz wurden 0,1202 gr. Ag Cl erhalten.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2N_2S_2Cl_2$	Gefunden
S = 15,96 %	16,14 %
Cl = 17,75 %	17,64 %

33'-Tetrazo-bis-β-naphtylamin-44'-dichlordiphenyldisulfid.



3,17 gr. feingepulvertes 33'-Diamino-44'-Dichlordiphenyldisulfid werden in ca. 5 cm^3 mit 20 cm^3 Wasser verdünnter Salzsäure suspendiert und bei guter Kühlung 1,38 gr. Natriumnitrit langsam eingetragen. Das vorher unlösliche Disulfid wird dadurch in dem Maße, wie es in Lösung geht, diazotiert. Diese etwas gelbliche Diazochloridlösung wird nun einer alkoholischen Lösung von 2,9 gr. β-Naphtylamin zugesetzt. Der Farbstoff fällt sofort als rotes Krystallpulver aus. Er wird abgesaugt und durch Lösen in Pyridin und Ausfällen mit Alkohol in reiner Form als rote Kryställchen erhalten.

Ungebeizte Baumwolle wird in schwefelalkalischem Bade mit rot-oranger Nüance angefärbt.

Analysen:

I. 0,1641 gr. Substanz gaben 0,1251 gr. $BaSO^4$.
II. 0,1591 gr. Substanz gaben 0,0723 AgCl.

Berechnet für $C_{32}H_{22}N_6S_2Cl_2$	Gefunden
S = 10,24 %	10,47 %
Cl = 11,36 %	11,24 %

Versuch zum Ersatz des Diazorestes des diazotierten Disulfids durch Hydroxyl.

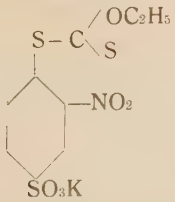
Die mit 0,69 gr. Natriumnitrit diazotierte Suspension von 1,58 gr. Disulfid in 5 cm^3 Schwefelsäure und 100 cm^3 Wasser, wird bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung gekocht. Es bildete sich eine braune, schmierige Masse, die sich nicht vollständig in Alkali löste, durch Säurezusatz teilweise wieder ausfiel, jedoch in unveränderter Form.

Versuch zum Ersatz des Diazorestes des diazotierten Disulfids durch Chlor.

1,5 gr. Disulfid wie oben diazotiert und mit einer Kupferchlorürlösung (frisch bereitet durch Kochen von Kupferchlorid mit Kupferspähnen, unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure) versetzt, fällt sofort ein brauner Niederschlag aus, offenbar das gewünschte Chlorid. Durch Krystallisation konnte es nicht gereinigt werden. Beim kräftigen Kochen mit Wasser ging mit dem Wasserdampf ein weißer, niedrigschmelzender (ca. 40°) Körper über, wahrscheinlich das Chlorid des Mercaptans; denn es konnte das Chlor durch die Beilstein'sche Probe deutlich nachgewiesen werden, und ein Niederschlag durch Bleiacetat ließ auf ein Mercaptan schließen.

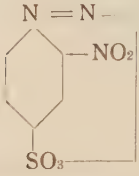
Die genaue Zusammensetzung des Körpers war infolge Materialmangels nicht zu ermitteln.

1-Xanthogensäureaethylester-2-nitro-4-benzolsulfosaures Kalium.



17 gr. Anilin-2-nitro-4-sulfosaures Kalium, dargestellt aus Acetanilid nach der Methode von *Nietzki* und *Benkiser*[1]) wurden in 14 gr. Schwefelsäure und etwas Wasser gelöst und durch Zu-

satz von 5,6 gr. Kaliumnitrit bei Eiskühlung diazotiert. Der Diazokörper



fällt aus, wird scharf abgesaugt und jeweils zu 9,8 gr. in einem großen Becherglase mit 6,8 gr. einer konzentrierten Lösung von xanthogensaurem Kalium versetzt. Schon in der Kälte bemerkt man eine Reaktion; bringt man das Becherglas in ein Wasserbad und erwärmt unter Umrühren auf ca. 60°, so geht die Reaktion bei eben dieser Temperatur plötzlich unter gewaltigem Aufschäumen vor sich. Der Inhalt des Becherglases erstarrt in der Kälte, das 1-xanthogensäureaethylester-2-nitro-4-benzolsulfosaure Kalium ist quantitativ ausgefallen.

Es wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so in schönen, gelben Nadeln erhalten.

Analysen:

I. 0,1591 gr. Substanz gaben 0,3064 gr. $BaSO_4$.
II. 0,1636 gr. Substanz gaben 0,0401 gr. K_2SO_4

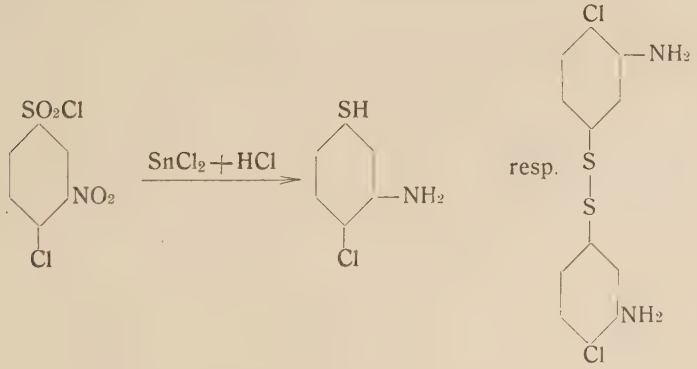
Berechnet für $C_9H_8O_6NS_3K$	Gefunden
S = 26,59 %	26,45 %
K = 10,80 %	11,01 %

Es wurde nun die Verseifung auf die verschiedenste Weise versucht (mit Säure, wässerigem Alkali und alkoholischem Alkali), führte aber, wie auch die versuchte direkte Chlorierung zu keinem Resultate.

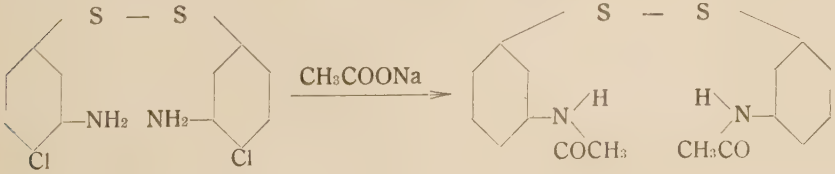
II. Zusammenstellung der Resultate.

1. Durch Behandlung der m-Nitro-p-benzoldisulfosäure mit Phosphorpentachlorid entsteht wieder o-Chlornitrobenzolsulfosäure, von welcher ausgehend die Disulfosäure dargestellt war.

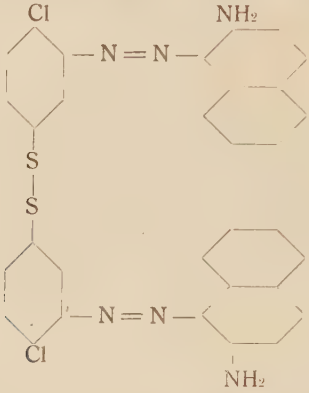
2. Mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert, entsteht aus p-Chlor-m-Nitrobenzolsulfochlorid das entsprechende Mercaptan, das sich durch Oxydation in das Disulfid verwandelt.



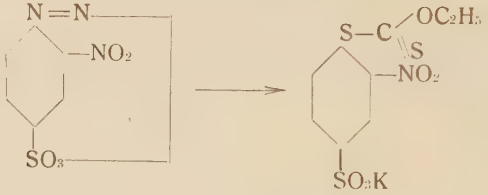
3. Wasserfreies Natriumacetat und Essigsäureanhydrid wirken darauf unter Bildung des Acetylderivates ein:



4. Wird 33'-Diamino-44'-dichlordiphenyldisulfid mit β-Naphtylamin gekuppelt, so entsteht folgender Schwefelazofarbstoff:



5. Diazobenzol-2-nitro-4-sulfosäure reagiert mit xanthogensaurem Kalium unter Bildung des Xanthogensäureesters:



VITA.

Ich, Otto Heinrich Walter, Sohn des Hauptlehrers Heinrich Walter, bin geboren am 20. Januar 1879 zu Mappach (Baden). 1888 bis 1895 besuchte ich die Realschule, hierauf absolvierte ich das Lehrerseminar Karlsruhe, wo ich Ostern 1898 das Diplom erwarb. S. S. 1898 wurde ich an der Universität Basel imatrikuliert und widmete mich daselbst bis S. S. 1906 dem Studium der Naturwissenschaften. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren: Prof. Dr. R. Nietzki, Prof. Dr. Fr. Fichter, Prof. Dr. H. Rupe, Prof. Dr. J. Piccard, Prof. Dr. Kahlbaum †, Prof. Dr. Hagenbach-Bischoff, Prof. Dr. Veillon, Prof. Dr. C. Schmidt, Dr. H. Preiswerk, Prof. Dr. H. Kinkelin, Dr. J. Hurwitz.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt. Es möge mir gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *R. Nietzki*, für das rege Interesse, mit dem er meine Studien verfolgte, besonders aber Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter* für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die bewährten Ratschläge, mit welchen er mir bei deren Ausführung stets behilflich war, meinen besten Dank auszusprechen.